

DERWENT-ACC-NO: 2004-549981

DERWENT-WEEK: 200453

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lithium metal anode

INVENTOR: CHO, J G; KIM, M S ; LEE, J G ; LEE, S M

PATENT-ASSIGNEE: SAMSUNG SDI CO LTD[SMSU]

PRIORITY-DATA: 2002KR-0057814 (September 24, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
KR <u>2004026370</u> A	March 31, 2004	N/A	001	H01M 004/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
KR2004026370A	N/A	2002KR-0057814	September 24, 2002

INT-CL (IPC): H01M004/02

ABSTRACTED-PUB-NO: KR2004026370A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A lithium metal anode extends the service life of a lithium secondary battery using by using two protection layers separated from each other in the anode, while both of them are arranged at a distance from the end of the lithium anode.

DETAILED DESCRIPTION - The lithium metal anode having a lithium metal layer (20) on a current collector (10) comprises: a first protection layer (31) arranged on the surface of the lithium metal layer, in which the surface is opposite to the side contacting with the current collector; and a second protection layer (32) arranged inside the lithium metal layer. The protection layers have lithium ion conductivity and are separated from the end of the anode.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/10

TITLE-TERMS: LITHIUM METAL ANODE

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B5B;

EPI-CODES: X16-E08A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2004-201556



## 특허출원서

- ➡ 권리구분
- ➡ 수신처
- ➡ 참조번호
- ➡ 제출일자
- ➡ 국제특허분류
- ➡ 발명의 국문명칭
- ➡ 발명의 영문명칭
- ➡ 출원인  
명칭  
출원인코드
- ➡ 대리인  
성명  
대리인 코드  
포괄위임등록번호
- 성명  
대리인 코드  
포괄위임등록번호
- ➡ 발명자  
성명의 국문표기  
성명의 영문표기  
주민등록번호  
우편번호  
주소  
국적
- 성명의 국문표기  
성명의 영문표기  
주민등록번호  
우편번호  
주소  
국적
- 성명의 국문표기  
성명의 영문표기  
주민등록번호  
우편번호  
주소  
국적
- 성명의 국문표기  
성명의 영문표기  
주민등록번호  
우편번호  
주소  
국적
- ➡ 취지  
특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.대리인 이영필 (인)대리인 이해영 (인)
- ➡ 수수료  
기본출원료  
기산출원료  
우선권 주장료  
심사청구료  
합계
- ➡ 첨부서류  
1.요약서·영세서(도면)\_1종
- 특허
- 특허청장
- 0008
- 2002.09.24
- H01M
- 리튬메탈 애노드
- Metallic lithium anodes for electrochemical cells
- 삼성애스디아이 주식회사  
1-1998-001805-8
- 이영필  
9-1998-000334-6  
1999-050326-4
- 이해영  
9-1999-000227-4  
2000-004535-8
- 조종근  
CHO,Chung Kun  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
KR
- 이상록  
LEE,Sang Mock  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
KR
- 이종기  
LEE,Jong Ki  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
KR
- 김민석  
KIM,Min seuk  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
KR
- 14 면 29,000 원  
0 면 0 원  
0 건 0 원  
0 항 0 원  
29,000 원

특허명세서

➡ 요약서

요약



본 발명은 리튬메탈 애노드를 사용하는 리튬 전지의 수명을 향상시키기 위하여, 집전체 상에 리튬메탈층을 포함하는 리튬메탈 애노드에 있어서, 리튬메탈층의 상기 집전체와 접촉하는 표면의 맞은 편 표면 상에 위치한 제 1 보호층; 및 상기 리튬메탈층 내부에 위치한 1개 이상의 제 2 보호층을 더 포함하며, 상기 보호층은 리튬이온전도성을 갖고 있으며 리튬메탈 애노드의 말단부로부터 이격되어 있는 리튬메탈 애노드를 제공한다.

#### 대표도

도 1

#### 색인어

리튬메탈 애노드

#### 영세서

#### 발명의 명칭

리튬메탈 애노드 (Metallic lithium anodes for electrochemical cells)

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 구현예로서, 리튬메탈층의 표면에 위치한 제 1 보호층과 리튬메탈층의 내부에 위치한 제 2 보호층을 포함하는 리튬메탈 애노드를 도시하고 있다.

도 2는 보호층이 유기보호층 및 무기보호층을 모두 포함하고 있는 본 발명의 일 구현예를 도시하고 있다.

도 3은 리튬메탈층 내부에 위치하는 제 2 보호층이 리튬을 흡수하고 탈리할 수 있는 금속합금층을 더 포함하고 있는 본 발명의 일 구현예를 도시하고 있다.

도 4는 리튬메탈층 내부에 2개의 제 2 보호층이 위치하고 있는 본 발명의 일 구현예를 도시하고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 1. 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기화학전지용 애노드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 2차 전지용 리튬메탈 애노드에 관한 것이다.

전기화학전지의 애노드 활용률로서 사용가능한 리튬메탈은 이론적으로 약 3,860 mAh/g 정도의 매우 높은 에너지 밀도를 가지고 있으나, 발행해도 리튬메탈 애노드를 사용하는 2차 전지에 대한 장수명의 확보가 용이하지 않아서 리튬메탈 애노드를 사용하는 2차 전지의 상용화가 이루어지지 않고 있다.

리튬메탈 애노드를 사용하는 2차 전지의 단수명은 전해액과 리튬메탈이 접촉함으로써 발생하는 부산물에 기인하는 것으로 알려져 있다.

리튬메탈 애노드를 사용하는 2차 전지의 수명 특성을 향상시키기 위한 방법으로서, 리튬 애노드의 표면에 유기보호층, 무기보호층 또는 유기-무기 복합 보호층을 피복하여 전해액과 리튬메탈의 접촉을 차단하는 방법이 제안되고 있다.

그러나, 전지의 충방전 과정에서 발생하는 리튬메탈의 극심한 두께변화(약 5 ~ 약 10 $\mu$ m)로 인하여, 리튬메탈 표면의 보호층은 점진적으로 파괴되며 종국에는 더 이상 보호층으로서 작용하지 못하게 된다. 보호층이 제거될 수 없게 되면 리튬메탈 애노드의 손상은 가속되고, 결국 리튬메탈 애노드를 사용하는 2차 전지의 수명은 단축된다.

##### 2. 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 리튬메탈 애노드를 사용하는 2차 전지의 수명을 향상시킬 수 있는 리튬메탈 애노드를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 리튬메탈 애노드를 사용하는, 수명이 향상된 리튬 전지를 제공하는 것이다.

#### 발명(고안)의 구성 및 작용

본 발명은, 집전체 상에 리튬메탈층을 포함하는 리튬메탈 애노드에 있어서,

상기 리튬메탈층의 상기 집전체와 접촉하는 표면의 맞은 편 표면 상에 위치한 제 1 보호층; 및 상기 리튬메탈층 내부에 위치한 1개 이상의 제 2 보호층을 더 포함하며,

상기 보호층은 리튬이온전도성을 갖고 있으며, 리튬메탈 애노드의 말단부로부터 이격되어 있는 리튬메탈 애노드를 제공한다.

상기 리튬메탈층 내부에 위치하는 제 2 보호층은 리튬을 흡수하고 탈리할 수 있는 금속층을 더 포함할 수 있으며, 이때 상기 금속층은 상기 제 2 보호층의 전해질 접촉면 방향의 표면에 위치한다.

또한, 본 발명에서는 본 발명에 따른 리튬메탈 애노드를 포함하는 전기화학 2차 전지를 제공한다.

또한, 본 발명에서는 본 발명에 따른 리튬메탈 애노드를 포함하는 전기화학 1차 전지를 제공한다.

이하에서는, 도 1을 참조하면서 본 발명의 기술적 구성을 더욱 상세히 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 구현예로서, 기본적으로 집전체(10)와 리튬메탈층(20)을 갖고 있으며, 리튬메탈층의 표면에 위치한 제 1 보호층(31)과 리튬메탈층의 내부에 위치한 제 2 보호층(32)을 포함하는 리튬메탈 애노드를 도시하고 있다. 제 2 보호층(32)에 의하여 리튬메탈층(20)은 상부영역(21)과 하부영역(22)으로 분할된다. 제 1 및 제 2 보호층은 모두 리튬메탈 애노드의 단부에서 소정 간격 이격되어 있어 리튬메탈 애노드의 주변부(50)를 제외한 영역에 형성되어 있다. 표면에 위치한 제 1 보호층(31)은 전해액과 리튬메탈층과의 접촉을 차단하여 전지의 수명을 향상시키고, 내부에 위치한 제 2 보호층(32)은 제 1 보호층(31)이 파괴되었을 때 새로운 보호층으로서 기능하게 된다.

도 1에 나타나 있는 리튬메탈 애노드는, 예를 들면, 집전체(10) 위에 리튬메탈층(20)을 형성하고 그 위에 제 2 보호층(32)을 형성한 다음, 다시 상기 제 2 보호층 위에 리튬메탈층(21)을 형성하고 그 위에 제 1 보호층(31)을 형성함으로써 얻을 수 있다.

상기 집전체(10)로서는 니켈 호일 또는 구리 호일 등이 사용될 수 있으며, 또는 기재위에 니켈 또는 구리를 전공증착 또는 스퍼터링하여 제조된 집전체가 사용될 수도 있다.

상기 리튬메탈층 상부영역(21) 및 하부영역(22)은 진공증착법을 사용하여 형성될 수 있다. 리튬메탈층 상부영역(21) 및 하부영역(22)의 두께는 캐소드의 용량에 따라 달라지는데, 최소한 캐소드의 용량 보다 큰 용량을 가지도록 조절되며, 통상적으로는 약 1  $\mu$ m 내지 약 100  $\mu$ m의 두께를 가지도록 할 수 있다.

일 구현예에서 상기 제 1 보호층(31) 및 제 2 보호층(32)은 리튬이온전도성을 갖는, 유기물질을 포함하는 유기보호층일 수 있다.

이때, 상기 유기보호층은 아크릴레이트 모노머; 리튬염; 및 중합개시제를 포함하는 조성물로부터 형성될 수 있다. 상기 조성물은 중착, 침투, 코팅, 스프레이 등의 방법으로 코팅된 후 건조되어 유기보호층을 형성한다. 아크릴레이트 모노머로서는, 예를 들면, 메크시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 폴리메타 아크릴레이트, 살리코 아크릴레이트, 아크릴레이트 디올 이인, 글리콜 아크릴레이트 및 폴리글리콜 아크릴레이트 중에서 선택되는 하나 이상이 사용될 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들면, 과염소산 리튬, 사불화붕소 리튬, 육불화인산 리튬, 삼불화메탄술폰산 리튬, 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰)보노이드 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 중합개시제로서는 열 또는 빛에 의하여 쉽게 분해되어 라디칼을 발생시킬 수 있는 중합개시제로서, 예를 들면, 벤조페논, 과산화벤조일, 과산화이세틸, 과산화라우로일, 디부틸판디아세테이트, 아조비스(이소부티로니트릴) 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

이와는 달리, 상기 유기보호층은 폴리메탈렌옥사이드계 수지, 아크릴로니트릴계 수지 또는 폴리메탈테트라아크릴레이트계 수지와 같은 고분자; 및 리튬염을 포함할 수도 있다. 이 경우, 유기보호층 형성시 사용되는 고분자용액은 고분자 이세인자가 분산된 분산액형태 또는 고분자가 완전히 용해된 용액형태일 수 있다. 치밀한 유기보호층을 형성시키기 위해서는 용액형태를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 고분자 및 리튬염을 분산시키기나 용해시키기 위한 용매로서는 비중이 낮아서 제거되기 쉽고 전류밀도를 낮추지 않는 성질을 갖는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 예를 들면, 아세토니트릴(acetonitrile), 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아이드(dimethyl formamide), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone) 등이 개별적으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 리튬염으로서의 알에서 언급한 물질이 사용될 수 있다. 상기 고분자, 리튬염 및 유기용매를 포함하는 혼합물은 중착, 침투, 코팅, 스프레이 등의 방법으로 코팅된 후 건조되어 유기보호층을 형성한다.

유기보호층의 두께가 너무 얇으면 산화발생에 의하여 온전한 표면 덮임이 이루어지지 않고, 그 두께가 너무 두꺼우면 내부저항이 커지고 에너지 밀도가 저하되는 경향이 있다. 이러한 점을 고려하여 유기보호층의 두께는, 예를 들어, 약 0.05 내지 약 5  $\mu$ m 정도를 할 수 있다.



본 발명의 다른 구현예에서는, 상기 보호층(31, 32)은 리튬이온전도성을 갖는 무기보합질을 포함하는 무기보호층일 수 있다. 상기 무기보호층은, 리튬 살리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드, 리튬 살리코셀파이드, 리튬 게르마노셀파이드, 리튬 란타넘 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로셀파이드, 리튬 알루미노셀파이드, 리튬 포스포셀파이드, 리튬 나트라이드 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

상기 무기보호층은 스퍼터링, 증발증착, 화학기상증착 등에 의하여 형성될 수 있다.

리튬매달층 위에 무기보호층을 형성시키는 또 다른 방법은 리튬매달층을 N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 에틸렌, 아세틸렌 등과 같은 가스와 접촉시켜서 표면 반응을 발생시키는 것이다.

무기보호층의 두께가 너무 얇으면 반응발생에 의하여 온전한 표면 덮음이 이루어지지 않고, 그 두께가 너무 두꺼우면 내부저항이 커지고 에너지 밀도가 저하되는 경향이 있다. 이러한 점을 고려하여 무기보호층의 두께는, 예를 들어, 약 0.01 내지 2  $\mu\text{m}$  정도로 할 수 있다.

이하에서는, 도 2를 참조하면서 본 발명의 또 다른 구현예를 설명한다. 도 2는 제 1 보호층(31) 및 제 2 보호층(32)이 유기보호층과 무기보호층을 모두 갖고 있는 경우이다. 제 1 보호층(31)은 유기보호층(311)과 무기보호층(312)을 포함하며, 제 2 보호층(32)은 유기보호층(321)과 무기보호층(322)을 포함하고 있다. 유기보호층과 무기보호층 각각은 앞에서 설명한 바와 같은 재료와 방법으로 형성될 수 있다. 이때, 유기보호층과 무기보호층의 순서는 문제되지 않는다. 즉, 분할된 리튬매달층(21, 22)위에 먼저 유기보호층을 형성시키고, 그 후에 무기보호층을 형성시킴으로써 보호층을 완성시킬 수 있으며, 또는 분할된 리튬매달층(21, 22)위에 먼저 무기보호층을 형성시키고, 그 후에 유기보호층을 형성시킴으로써 보호층을 완성시킬 수 있다. 또 다른 구현예에서는, 유기보호층과 무기보호층이 각각 2개 이상 번갈아 적층되어 보호층이 완성될 수 있다.

이하에서는, 도 3을 참조하면서 본 발명의 또 다른 구현예를 설명한다. 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 리튬매달층에 노드의 리튬매달층(20) 내부에 위치하는 제 2 보호층(32)은 리튬을 흡수하고 탈리할 수 있는 금속층(323)을 더 포함할 수 있다. 상기 금속층(323)은 제 2 보호층(32)의 전해질 접촉면 방향의 표면에 위치한다. 상기 금속층(323)은 제 2 보호층(32)에 한시적인 전기전도성을 부여하는 역할을 한다. 금속층(323)이 없는 경우, 제 2 보호층(32)은 전기전도성이 없으므로 방전 중에 보호층의 표면의 일부에 리튬매달층이 전기적으로 단락되어 섬(island)형태로 남게될 가능성이 있다. 이러한 가능성에 대비하기 위하여, 리튬매달층(20) 내부에 위치하는 제 2 보호층(32)에 리튬을 흡수하고 탈리할 수 있는 금속층(323)을 더 포함시킴으로써 보호층(32)에 한시적인 전기전도성을 부여하는 것이다. 이때, 한시적이라는 의미는 충전 및 방전의 반복에 따라 수반되는 애노드의 부피변화에 의해 상기 금속층이 파괴될 수 있다는 것이다. 또한 리튬매달층(20)의 표면에 위치한 제 1 보호층(31)도 금속층(313)을 포함할 수 있다.

상기 금속층은 Zn, Mg, Sn 및 Si 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으며, 금속층은 스퍼터링에 의하여 형성될 수 있다. 금속층의 두께가 너무 얇으면 반응발생에 의하여 온전한 표면 덮음이 이루어지지 않고, 그 두께가 너무 두꺼우면 내부저항이 커지고 에너지 밀도가 저하되는 경향이 있다. 이러한 점을 고려하여, 예를 들면, 금속층의 두께는 약 0.01 내지 약 1  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

이하에서는, 도 4를 참조하면서 본 발명의 또 다른 구현예를 설명한다. 본 발명에 따른 리튬매달층 애노드에 있어서 리튬매달층의 내부에는 2개 이상의 보호층을 포함할 수 있다. 통상적으로 리튬매달층(20)의 내부에 포함되는 보호층은 약 10개 이하로 한다. 도 4는 리튬매달층(20) 내부에 2개의 제 2 보호층(32, 32')이 위치하고 있는 일 구현예를 도시하고 있다.

보호층(31, 32, 32') 각각은 유기보호층, 무기보호층 및 금속층 중에서 적어도 하나를 포함한다. 본 발명의 다른 구현예에서는, 보호층(31, 32, 32') 각각은 서로 다른 재료 및 서로 다른 구성을 가질 수 있다.

또한, 본 발명에서는, 앞에서 설명한 본 발명에 따른 리튬매달층 애노드를 포함하는 리튬 전지를 제공한다. 본 발명의 리튬 전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 리튬 2차 전지 뿐만 아니라 리튬 1차 전지에도 사용가능하다.

앞에서 설명한 본 발명에 따른 리튬매달층 애노드를 이용하여 여러가지 방법으로 전지를 제조할 수 있다. 예를 들면 다음과 같은 방법이 사용될 수 있다. 리튬 전지 제조시 사용되는 통상적인 방법에 따라 케이스를 제조한다. 이때 케이스를 할당할 때는 리튬 금속 복합 산화물, 전이금속 화합물, 설퍼 화합물 등을 사용할 수 있다. 그 후, 상기 케이스와 본 발명에 따라 제조된 애노드 사이에 고분자 전해질을 삽입하고 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stack)하여 전극 구조체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣어 전지를 조립한다. 이후, 전극 구조체가 수납된 전지 케이스내, 유기용매와 리튬염을 함유하는 전해액을 주입함으로써 리튬 전지가 완성된다.

본 발명에 따른 리튬매달층 애노드를 이용하여 리튬 전지를 제조하는 또 다른 예는 다음과 같다. 통상의 방법에 따라 얻어진 케이스와 본 발명에 따른 애노드 사이에 양극 구조를 갖는 절연성 수지로 된 세퍼레이터를 삽입하고 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stack)하여 전극 구조체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣어 전지를 조립한다. 여기에서 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터인 것이 바람직하다. 이후, 전극 구조체가 수납된 전지 케이스 내로 전해액을 주입하여 본 발명의 리튬 전지가 완성된다.

상기 리튬 전지에 사용되는 리튬염, 유기용매 및 고분자 전해질은 해당 기술 분야에서 알려진 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

#### 발명(고안)의 효과

리튬매달층의 표면에 위치하는 보호층과 리튬매달층의 내부에 위치하는 1개 이상의 보호층은 순차적으로, 전해질과 리튬매달층의 직접적인 접촉을 방지하는 보호층의 역할을 수행한다. 따라서, 본 발명에 따른 리튬매달층 애노드를 사용하면 수명이 향상된 리튬매달층 애노드를 구비한 리튬 전지를 얻을 수 있다.

#### 청구의 범위

##### 청구항 [1]

집전체 상에 리튬매달층을 포함하는 리튬매달층 애노드에 있어서,

상기 리튬매달층의 상기 집전체와 접촉하는 표면의 맞은 편 표면 상에 위치한 제 1 보호층; 및 상기 리튬매달층 내부에 위치한 1개 이상의 제 2 보호층을 더 포함하며,

상기 보호층은 리튬이온전도성을 가지며, 리튬매달층 애노드의 일단부로부터 이격되어 있는 리튬매달층 애노드.

##### 청구항 [2]

제 1 항에 있어서, 상기 보호층은 유기보합질을 포함하는 무기보호층인 것을 특징으로 하는 리튬매달층 애노드.

##### 청구항 [3]

제 2 항에 있어서, 상기 유기보호층은 0.05 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 두께로 된 것을 특징으로 하는 리튬매달층 애노드.

##### 청구항 [4]

제 2 항에 있어서, 상기 유기보호층은 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스터 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트, 아크릴레이터드 아민, 글리콜 아크릴레이트 또는 폴리글리콜 아크릴레이트와 같은 아크릴레이터드계 모노머; 리튬염; 및 중합개시제를 포함하는 조성물로부터 형성된 것을 특징으로 하는 리튬매달층 애노드.

##### 청구항 [5]

제 2 항에 있어서, 상기 유기보호층은 폴리에틸렌 옥사이드계 수지, 이크랄로니트릴계 수지 또는 폴리에틸렌다이아크릴계 수지와 같은 고분자; 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬매달층 애노드.

##### 청구항 [6]

제 1 항에 있어서, 상기 보호층은 무기보합질을 포함하는 무기보호층인 것을 특징으로 하는 리튬매달층 애노드.

##### 청구항 [7]

제 6 항에 있어서, 상기 무기보호층은 0.01 내지 2  $\mu\text{m}$ 의 두께로 된 것을 특징으로 하는 리튬매달층 애노드.

##### 청구항 [8]

제 6 항에 있어서, 상기 무기보호층은 리튬 살리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드, 리튬 살리코셀파이드, 리튬 게르마노셀파이드, 리튬 란타넘 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로셀파이드, 리튬 알루미노셀파이드, 리튬 포스포셀파이드, 리튬 나트라이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬매달층 애노드.

##### 청구항 [9]

제 1 항에 있어서, 상기 보호층은 1개 이상의 유기보호층과 1개 이상의 무기보호층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬매달층 애노드.



❖ 청구항 [10]

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 보호층은 리튬을 흡수하고 분리할 수 있는 금속층을 더 포함하며, 상기 금속층은 상기 제 2 보호층의 전해질 접촉면 방향의 표면에 위치하는 것을 특징으로 하는 리튬배달 애노드.

❖ 청구항 [11]

제 10 항에 있어서, 상기 금속층의 두께는 0.01 내지 1  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬배달 애노드.

❖ 청구항 [12]

제 10 항에 있어서, 상기 금속층은 Zn, Mg, Sn 및 Al 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬배달 애노드.

❖ 청구항 [13]

제 1 항 내지 제 12 항 중의 어느 한 항에 따른 애노드를 포함하는 리튬 2차 전지.

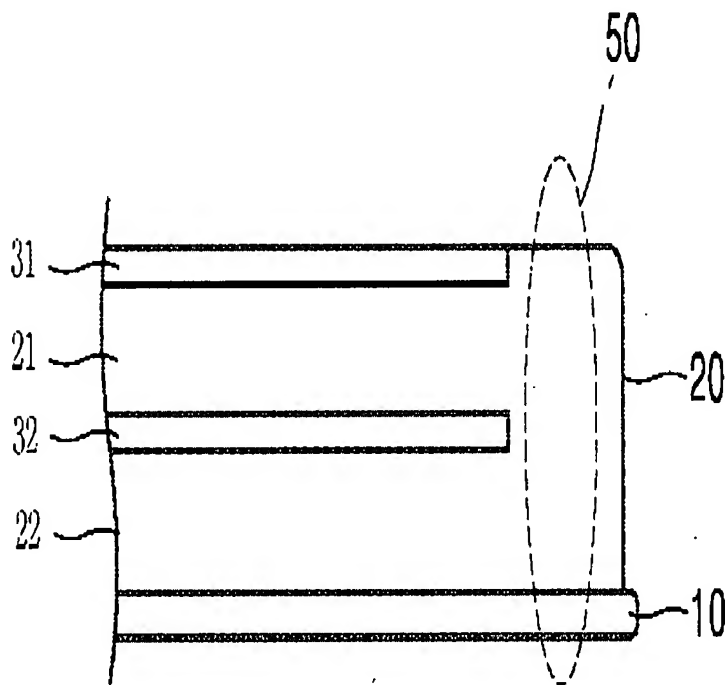
❖ 청구항 [14]

제 1 항 내지 제 12 항 중의 어느 한 항에 따른 애노드를 포함하는 리튬 1차 전지.

❖ 도면

❖ 도면

도 1



도 2

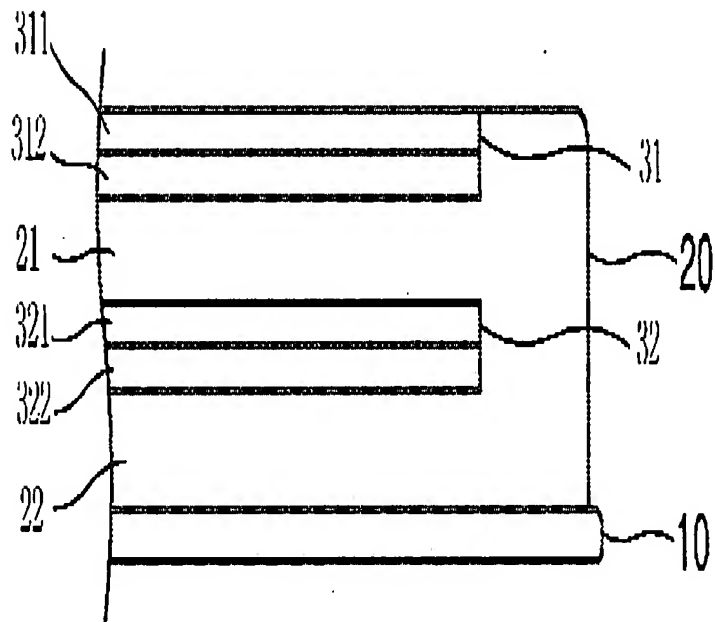


Fig. 3

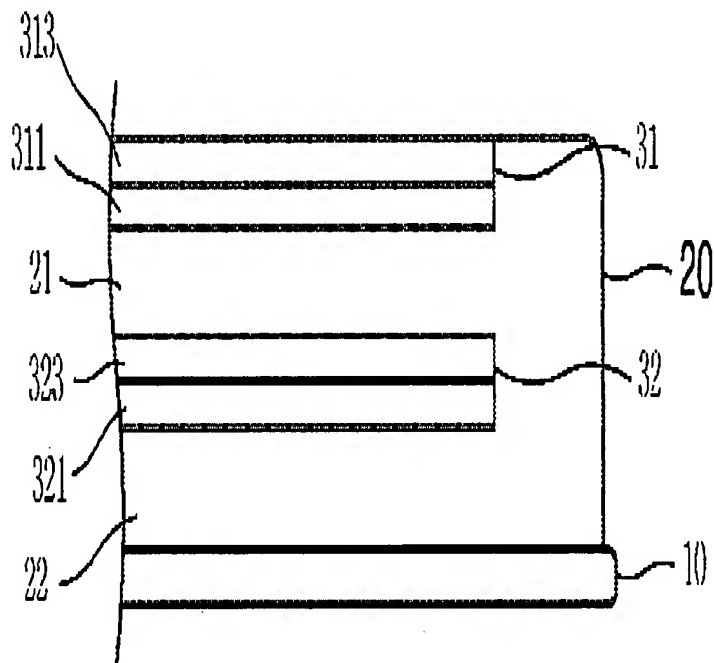
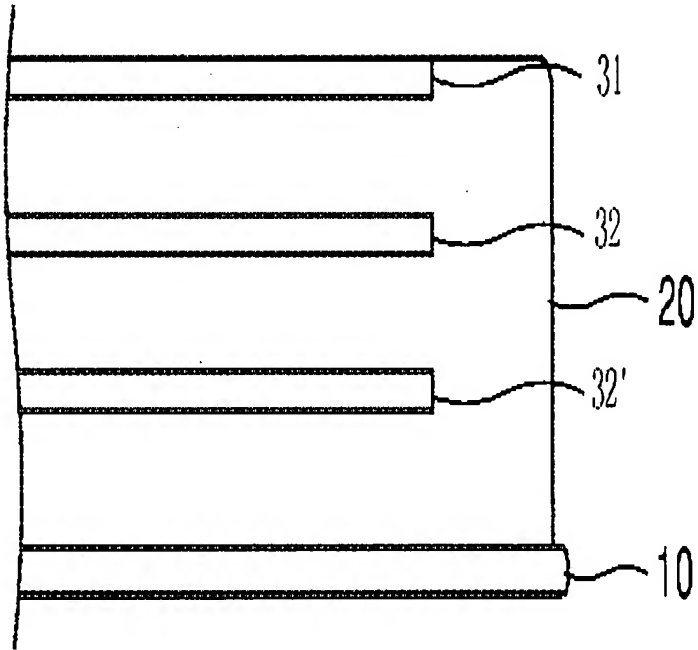


Fig. 4







## Patent Application

➔ Right Classification	Patent.
➔ Receiver	Commissioner of KIPO.
➔ Reference Number	0008
➔ Submission Date	2002.09.24
➔ International Patent Classification	H01M
➔ Korean Title of Invention	Metallic lithium anodes for electrochemical cells
➔ English Title of Invention	Metallic lithium anodes for electrochemical cells
➔ Applicant	
Name	SAMSUNG SDI CO., LTD.
Applicant Code	1-1998-001805-8
➔ Agent	
Name	Yeong-Pil Lee
Agent's Code	9-1998-000334-6
Registration Number of General Power of Attorney	1999-050326-4
Name	Hae-Yeong Lee
Agent's Code	9-1999-000227-4
Registration Number of General Power of Attorney	2000-004535-8
➔ Inventor	
Korean Name	Jung-Geun Cho
English Name	CHO, Chung Kun
Individual id number	Secure Information
Postal code or zip code	Secure Information
Address	Secure Information
Nationality	KR
Korean Name	Sang-Mok Lee
English Name	LEE, Sang Mock
Individual id number	Secure Information
Postal code or zip code	Secure Information
Address	Secure Information
Nationality	KR
Korean Name	Jong-Gi Lee
English Name	LEE, Jong Ki
Individual id number	Secure Information
Postal code or zip code	Secure Information
Address	Secure Information
Nationality	KR
Korean Name	Min-Seok Kim
English Name	KIM, Min seuk
Individual id number	Secure Information
Postal code or zip code	Secure Information
Address	Secure Information
Nationality	KR
➔ Purport	
We file an application under Article 42 of Patent Act as above. Agent Yeong-Pil Lee (Signature) Agent Hae-Yeong Lee (Signature)	
➔ Official Fee	
Application Fee	14 page(s) 29,000 won.
Additional Application Fee	0 page(s) 0 won.
Priority Fee	0 case 0 won.
Examination Fee	0 claim(s) 0 won.
Total	29,000 won.
➔ Attached Documents	
1, 1 summary · specification(drawing).	

## Patent Specification

➔ Abstract



## Abstract

The present invention is to provide the metallic lithium anode which more includes the second protective layer positioned inside the lithium metal layer more than the first protective layer located on surface the opposite side surface of the surface-contacting the current collector of the lithium metal layer as to the metallic lithium anode, which in order that improves the lifetime of the lithium battery using the metallic lithium anode, includes the lithium metal layer on the current collector and 1, and the protective layer is separated from the end part of the metallic lithium anode while having the lithium ion conductivity.

## Representative Drawing

Drawing 1

## Index Term

Metallic lithium anode.

## Specification

### Title of Invention

Metallic lithium anodes for electrochemical cells {Metallic lithium anodes for electrochemical cells}

### Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a task implemented example of the present invention. The metallic lithium anode including the first protective layer positioned at the surface of the lithium metal layer and the second protective layer positioned inside the lithium metal layer is shown.

Figure 2 shows the task implemented example of the present invention in which the protective layer altogether includes the organic protecting layer and inorganic protecting layer.

Figure 3 shows the task implemented example of the present invention including the metal alloy layer in which the second protective layer positioned inside the lithium metal layer can absorb the lithium and escaping.

Figure 4 shows the task implemented example of the present invention in which the second protective layer of 2 is positioned inside the lithium metal layer.

## The Detailed Description of Invention

### The Purpose of Invention

#### Field of Invention and the Prior Art

The present invention relates to the electrochemical cell anode, more particularly, to the metallic lithium anode for the secondary battery.

The lithium metal which is usable as the anode active material of the electrochemical cell theoretically has with very high energy density of about 3.860 mAh / g. But the commercialization of the secondary battery in which the secure of the longevity about the secondary battery using the metallic lithium anode is not facilitated and using the metallic lithium anode is not made.

It is known that it is caused by the by-product which is generated since an electrolyte and lithium metal contact and the by-product has the short lifetime of the secondary battery using the metallic lithium anode.

It is the method for improving the lifetime property of the secondary battery using the metallic lithium anode. The organic protecting layer, and the inorganic protecting layer or the method for coating the organic-inorganic complex protective layer and blocking the contact of the lithium metal and electrolyte are proposed at the surface of the lithium anode.

But while being gradually destroyed, the protective layer of the lithium metal surface any more is unable to act on the satellite exchange due to the extreme thickness variance (about 5 ~ about 10 $\mu$ m) of the lithium metal generated around the rechargeable procedure of a battery as the protective layer. The damage of the metallic lithium anode is accelerated if the protective layer is unable to do the issuing knuckle. The lifetime of the secondary battery in conclusion, using the metallic lithium anode shortens.

#### Technical Problems to be solved by the Invention

It is an object of the present invention to provide the metallic lithium anode improving the lifetime of the secondary battery using the metallic lithium anode.

Moreover, it is another object of the present invention to provide the lithium battery in which the life is improved using the metallic lithium anode.

### The Structure and Function of the Invention(Device)

The present invention is to provide the metallic lithium anode which more includes the second protective layer positioned inside the lithium metal layer more than the first protective layer located on surface the opposite side surface of the surface-contacting the current collector of the lithium metal layer as to the metallic lithium anode, including the lithium metal layer on the current collector and 1, and the protective layer has the lithium ion conductivity, and is separated from the end part of the metallic lithium anode.

The second protective layer positioned inside the lithium metal layer more can include the metal layer absorbing the lithium and escape. And at this time, the metal layer is positioned at the surface of the transmitted contact surface direction of the second protective layer.

Moreover, in the present invention, it provides whether it limps with the electro chemistry second or not including the metallic lithium anode.

Moreover, in the present invention, it provides whether it limps with the electro chemistry first or not including the metallic lithium anode.

Hereinafter, referring to Figure 1, the technical composition of the present invention is more circumstantially illustrated.

Figure 1 is a task implemented example of the present invention. Elementarily, primarily, it has the current collector (10) and lithium metal layer (20). And the metallic lithium anode including the first protective layer (31) positioned at the surface of the lithium metal layer and the second protective layer (32) positioned inside the lithium metal layer is shown. The lithium metal layer (20) is divided with the second protective layer (32) to the upper region (21) and lower region (22). The first and the second protective layer altogether gap are spaced in the end part of the metallic lithium anode a predetermined and the end part is formed in the peripheral unit (50) of the metallic lithium anode a domain. The first protective layer (31) positioned at the surface blocks the contact between an electrolyte and the lithium metal and it improves the lifetime of a battery. When the first protective layer (31) was destroyed, the second protective layer (32) positioned in an inside functions as the new protective layer.

After the metallic lithium anode configuration shown in fig. 1 forms the lithium metal layer (22) on the current collector (10) and it forms the second protective layer (32) on the upper part for example, by again forming the lithium metal layer (21) on the second protective layer and forming the first protective layer (31) on the upper part it can obtain.

The nickel foil or the copper foil etc. can be used as the current collector (10). And the current collector which vapor deposits the nickel or the copper on a material or sputters and is manufactured can be used in other words.

The lithium metal layer upper region (21) and lower region (22) can be formed by using the vacuum deposition method. The thickness of the lower region (22) and lithium metal layer upper region (21) is changed according to the capacity of a cathode. In order to have the capacity which is bigger than the capacity of a cathode at least the capacity is controlled. And generally the thickness of the lower region (22) and lithium metal layer upper region (21) has the thickness of the White heat  $\mu$ m or about 100  $\mu$ m.



In the task implemented example, the first protective layer (31) and the second protective layer (32) can be the organic protecting layer including the organic material having the lithium ion conductivity.

At this time, the organic protecting layer can be formed from the composition including acrylate monomer, lithium salt, and polymerization initiator. After being coated with the method of the evaporation, a dipping, a coater, a spray etc, a composition is dried and a composition forms the organic protecting layer. As an acrylate monomer, it can be used among the epoxy acrylate, the urethane acrylate, the polyester acrylate, the silicone acrylate, the acrylated amine, the glycol acrylate and polyglycols acrylate over selected one for example. As the lithium salt, the lithium perchlorate, the boron lithium tetra fluoride, the hexa fluorophosphate lithium, the lithium trifluoromethanesulfonate, the lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide or these mixture etc can be used for example. It is the polymerization initiator which is easily disassembled as the polymerization initiator with the heat or the light and can generate a radical. For example, a benzophenone, the benzoyl peroxide, the acetyl peroxide, the lauroyl peroxide, the dibutyltin diacetate, the azobis isobutyronitrile or these mixture etc can be used.

On the other hand, the organic protecting layer provides the polyethyleneoxide system resin, and the polymer like the acrylonitrile resin or the polymethyl methacrylate resin and lithium salt. In this case, the macromolecular solution used during the organic protecting layer formation can be the dispersion solution form in which the high molecule microparticle is dispersed or the solution form in which a polymer is completely dissolved. It is more desirable to use the solution form in order to form the elaborate organic protecting layer. If it has the nature that easy and does not remain a residue to the boiling point be low and removed as the solvent for dispersing a polymer and lithium salt or dissolving, it is usable without the special limit. And for example, the acetonitrile, the acetone, the tetrahydrofuran, the dimethylformamide (dimethyl formamide), the N-methylpyrrolidinone (N-methyl pyrrolidinone) etc can be individually, separately used as a combination in other words. The material mentioned in front of can be used as the lithium salt. After being coated with the method of the evaporation, a dipping, a coater, a spray etc, the mixture including the membranous polymers, and the lithium salt and organic solvent is dried and the mixture including the membranous polymers, and the lithium salt and organic solvent forms the organic protecting layer.

If the thickness of the organic protecting layer is so thin, the sound surface coverage is not comprised of the pin hole occur. It has the tendency the internal resistance is enlarged if the thickness so thick and that the energy density is degraded. The thickness of the organic protecting layer can be done by for example, about 5  $\mu$ m through about 0.05 in consideration of this point.

In the other implemented example of the present invention, protective layers (31, 32) can be the inorganic protecting layer including the inorganic substance having the lithium ion conductivity. The inorganic protecting layer provides the lithium silicate, the lithium borate, the lithium aluminate, the lithium phosphate, the lithium phosphorus oxynitride, the lithium silicosulfide, the lithium gale apate sulfide, the lithium lanthanum oxide, the lithium titanium oxide, the lithium borosulfide, a lithiumaluminosulfide, the lithium phosphosulfide, the lithium nitride or these mixtures.

The inorganic protecting layer can be formed owing to a sputtering, the evaporation deposition, the chemical vapor deposition etc.

It contacts the lithium metal layer to the gas like the N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ethylene, acetylene lamp and the other method for forming the inorganic protecting layer on the lithium metal layer generates the surface reaction.

If the thickness of the inorganic protecting layer is so thin, the sound surface coverage is not comprised of the pin hole occur. It has the tendency the internal resistance is enlarged if the thickness so thick and that the energy density is degraded. The thickness of the inorganic protecting layer can be done by for example, about 2  $\mu$ m through about 0.01 in consideration of this point.

Hereinafter, referring to Figure 2, the present invention, and, the other implemented example is illustrated. Figure 2 is case the first protective layer (31) and the second protective layer (32) altogether having the organic protecting layer and inorganic protecting layer. The first protective layer (31) provides the second protective layer (32) is the organic protecting layer (321) and inorganic protecting layer (322) the organic protecting layer (311) and inorganic protecting layer (312) are included. The organic protecting layer and inorganic protecting layer can be formed with a material as described above and method in front of. At this time, the order of the inorganic protecting layer and organic protecting layer does not become a problem. That is, firstly the organic protecting layer is formed on divided lithium metal layers (21, 22). It has with the number drawing. And completes the protective layer by thereafter forming the inorganic protecting layer, firstly the inorganic protecting layer is formed on divided lithium metal layers (21, 22) in other words. The protective layer can be completed by thereafter forming the organic protecting layer. And in the other implemented example, the organic protecting layer and inorganic protecting layer are alternately laminated over the respective 2 and the protective layer can be completed.

Hereinafter, referring to Figure 3, by more including the metal layer (323) absorbing the lithium in the second protective layer (32) which and, in order to case can include, the metal layer (323) is positioned at the surface of the contact surface direction which is transmitted of the second protective layer (32), plays the role of giving the time-limited electric conductance to the second protective layer (32), the metal layer (323) does not have the metal layer (323), since does not have the electric conductance, the lithium metal is electrically circuit-shortened in a part of the surface of the protective layer among a discharge and remains in the form of the island, the second protective layer (32) compare for this possibility the metal layer (323) which as shown in illustrates the other implemented example, it shows up in fig. 3, it can absorb the lithium and the second protective layer (32) positioned inside the lithium metal layer (20) of the metallic lithium anode of the present invention can escape, is positioned inside the lithium metal layer (20) of the present invention and escape the time-limited electric conductance is given to the protective layer (32), as to a meaning, the metal layer can be destroyed by the volume change of the accompanied anode according to the repetition of a discharge and charge is at this time time-limited. Moreover, the first protective layer (31) positioned at the surface of the lithium metal layer (20) can include the metal layer (313).

The metal layer can include Zn, Mg, and one or greater selected between Sn and Al. And the metal layer can be formed with a sputtering. If the thickness of the metal layer is so thin, the sound surface coverage is not comprised of the pin hole occur. It has the tendency the internal resistance is enlarged if the thickness so thick and that the energy density is degraded. For example, the thickness of the metal layer can be the White heat  $\mu$ m through about 0.01 in consideration of this point.

Hereinafter, referring to Figure 4, the present invention, and, the other implemented example is illustrated. The metallic lithium anode includes the protective layer more than 2 inside the lithium metal layer. Generally, the protective layer included inside the lithium metal layer (20) does less than 10 abouts. Figure 4 shows the task implemented example in which second protective layers (32, 32') of 2 are positioned inside the lithium metal layer (20).

The protective layer (31, 32, 32') provides the organic protecting layer, and the inorganic protecting layer and metal layer, at least, one. In the other implemented example of the present invention, it can have the different material and different configuration layer with protective layers (31, 32, 32').

Moreover, in the present invention, the lithium battery including the metallic lithium anode illustrated is provided in front of. As to the lithium battery of the present invention, the form is not limited specially. And it is usable in not only the secondary lithium battery but also the lithium primary battery.

It can manufacture in front of whether it is giddy with many method by using the metallic lithium anode illustrated or not. For example, the method as follows can be used. According to the normal method for being used with the lithium battery in manufacture, a cathode is manufactured. At this time, the lithium metal oxide, the transition metal oxide, the sulfur compound etc, can be used as the cathode active material. Thereafter, after a polyelectrolyte is inserted between a cathode and anode manufactured according to the present invention and this is done with the winding (winding) or it does with the stacking (stacking) and the electrode structure is formed, it assembles whether this is put into the battery case and it limps. By injecting the electrolyte containing the organic solvent and lithium salt within the battery case in which a next, and the electrode structure are accepted the lithium battery is completed.

The other example which manufactures the lithium battery by using the metallic lithium anode is as follows. After the separator consisting of the insulating resin having the network structure between a cathode and an anode obtained according to the normal method is inserted and this is done with the winding (winding) or it does with the stacking (stacking) and the electrode structure is formed, it assembles whether this is put into the battery case and it limps. Here, it is preferable that a separator is the polyethylene separator, the polypropylene separator, the polyethylene / polypropylene 2 layer separator, the polyethylene / polypropylene / polyethylene trilaminar separator or the polypropylene / polyethylene / polypropylene trilaminar separator. The lithium battery of the invention injecting an electrolyte within the battery case in which a next, and the electrode structure are accepted is completed.

The lithium salt, and the organic solvent and polyelectrolyte used for the lithium battery can use without a limit if it is known in the target technology part.

#### Effect of Invention(Device)

The protective layer more than the protective layer and 1 positioned at the surface of the lithium metal layer perform the role of the protective layer which successively prevents the direct contact of the lithium metal layer and electrolyte positioned inside the lithium metal layer. Therefore, the lithium battery which includes the metallic lithium anode in which the life is improved if it uses the metallic lithium anode can be obtained.

#### ➡ Scope of Claim(s)

#### ➡ Claim [1]

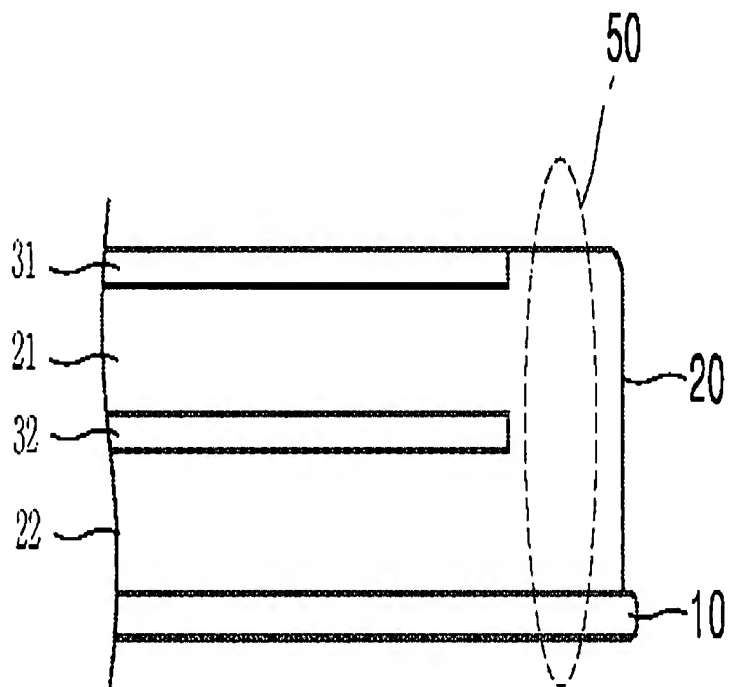
The metallic lithium anode which more includes the second protective layer positioned inside the lithium metal layer more than the first protective layer located on surface the opposite side surface of the surface-contacting the current collector of the lithium metal layer as to the metallic lithium anode, including the lithium metal layer on the current



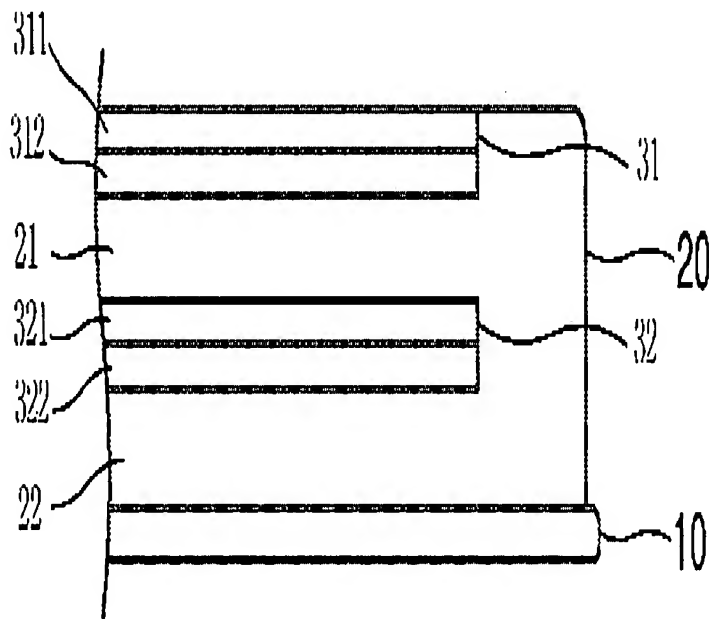
collector and 1, and the protective layer has the lithium ion conductivity, and is separated from the end part of the metallic lithium anode.

- ➡ Claim [2]  
The metallic lithium anode of claim 1, wherein the protective layer is the organic protecting layer including the organic material.
- ➡ Claim [3]  
The metallic lithium anode of claim 2, wherein the organic protecting layer consists of the thickness of 5  $\mu\text{m}$  through 0.05.
- ➡ Claim [4]  
The metallic lithium anode of claim 2, wherein the organic protecting layer is formed from the composition including the acrylate monomer such as the epoxy acrylate, the urethane acrylate, the polyester acrylate, the silicone acrylate, the acrylated amine, the glycol acrylate and polyglycols acrylate, the lithium salt, and the polymerization initiator.
- ➡ Claim [5]  
The metallic lithium anode of claim 2, wherein the organic protecting layer includes the polyethyleneoxide system resin, a polymer such as the acrylonitrile resin and polymethacryl system resin, and the lithium salt.
- ➡ Claim [6]  
The metallic lithium anode of claim 1, wherein the protective layer is the inorganic protecting layer including the inorganic substance.
- ➡ Claim [7]  
The metallic lithium anode of claim 6, wherein the inorganic protecting layer consists of the thickness of 2  $\mu\text{m}$  through 0.01.
- ➡ Claim [8]  
The metallic lithium anode of claim 6, wherein the inorganic protecting layer includes the lithium silicate, the lithium borate, the lithium aluminate, the lithium phosphate, the lithium phosphorus oxynitride, the lithium silicosulfide, the lithium gallate sulfide, the lithium lanthanum oxide, the lithium titanium oxide, the lithium borosulfide, a lithiumaluminosulfide, the lithium phosphosulfide, the lithium nitride or these mixtures.
- ➡ Claim [9]  
The metallic lithium anode of claim 1, wherein the protective layer includes the inorganic protecting layer more than the organic protecting layer more than 1 and 1.
- ➡ Claim [10]  
The metallic lithium anode of claim 1, wherein the second protective layer more includes the metal layer absorbing the lithium and escape; and the metal layer is positioned at the surface of the transmitted contact surface direction of the second protective layer.
- ➡ Claim [11]  
The metallic lithium anode of claim 10, wherein the thickness of the metal layer is 1  $\mu\text{m}$  through 0.01.
- ➡ Claim [12]  
The metallic lithium anode of claim 10, wherein the metal layer includes Zn, Mg, and one or greater selected between Sn and Al.
- ➡ Claim [13]  
The secondary lithium battery including the anode according to one term among the claims 1 through 12.
- ➡ Claim [14]  
The lithium primary battery including the anode according to one term among the claims 1 through 12.
- ➡ Drawing  
➡ Drawing(s)

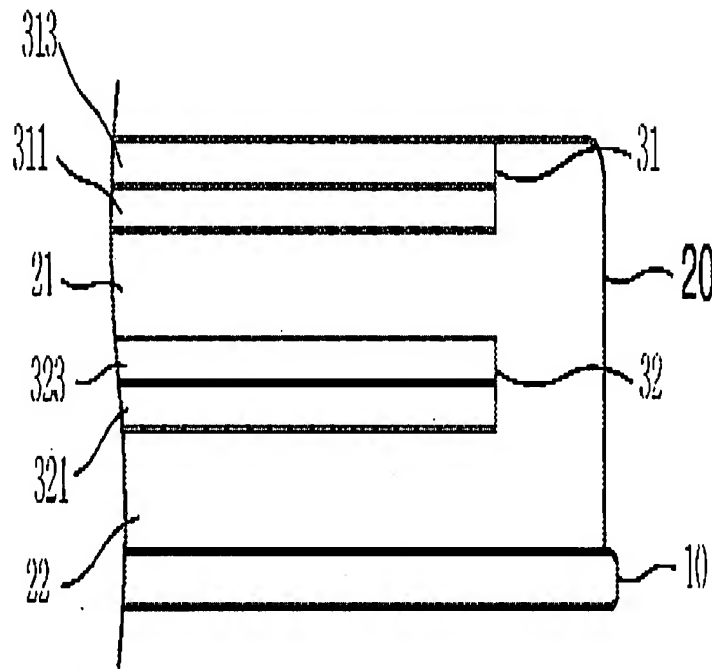
Drawing 1



Drawing2



Drawing3



Drawing 1

